

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI
(c) 2002 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

010705071 **Image available**

WPI Acc No: 1996-202026/199621

Fluorine-contg. elastomer compsn. for vulcanised rubber prods. -
comprises terpolymer of tetrafluoroethylene, and cyano gp.-contg.
perfluoro polyvinyl ether and bisaminophenyl cpd. for high heat
resistance

Patent Assignee: CENT SYNTHETIC RUBBERS RES INST (SYNT-R); NIPPON
MEKTRON

KK (NIMF); SYNTH RUBBER RES INST (SYNT-R)

Inventor: ALEXEEVNA V M; TATSU H; VASILYEVICH S S; VLADIMIROVICH V N;
YAMAMOTO Y

Number of Countries: 005 Number of Patents: 005

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 708140	A1	19960424	EP 95116112	A	19951012	199621 B
JP 8120146	A	19960514	JP 94282940	A	19941021	199629
US 5700879	A	19971223	US 95543502	A	19951016	199806
EP 708140	B1	19980826	EP 95116112	A	19951012	199838
DE 69504266	E	19981001	DE 604266	A	19951012	199845
			EP 95116112	A	19951012	

Priority Applications (No Type Date): JP 94282940 A 19941021

Cited Patents: EP 606883; US 4031124

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	--------	----------	--------------

EP 708140	A1	E	8 C08K-005/18	
-----------	----	---	---------------	--

Designated States (Regional): DE GB IT

JP 8120146	A	5 C08L-027/18
------------	---	---------------

US 5700879	A	4 C08F-008/34
------------	---	---------------

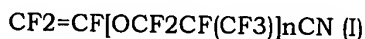
EP 708140	B1	E	C08K-005/18
-----------	----	---	-------------

Designated States (Regional): DE GB IT

DE 69504266	E	C08K-005/18	Based on patent EP 708140
-------------	---	-------------	---------------------------

Abstract (Basic): EP 708140 A

The F-contg. elastomer compsn. comprises a terpolymer of:
(a) tetrafluoroethylene perfluoro (lower alkyl vinyl ether), and
(b) cyano gp.-contg. (perfluoro vinyl ether) of formula (I), and
(c) a bis(aminophenyl) cpd. of formula (II) as a crosslinking agent.



n = 1-5,

A = 1-6C alkylidene, 1-10C perfluoro alkylidene, SO₂, O, CO or a
C-C bond of directly bonded two benzene rings; and
X and Y = OH or NH₂.

The terpolymer is one comprising:

- (a) 45-75 mol.% of tetrafluoroethylene,
- (b) 50-25 mol.% of perfluoro (lower alkyl vinyl ether), and
- (c) 0.1-5 mol.% of cyano gp.-contg. (perfluoro vinyl ether).

Pref. 0.1-10 pts. wt. of (I) is contained per 100 pts. wt. of the
terpolymer.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

USE - Prodn. of vulcanised rubber prods.

ADVANTAGE - Good heat resistance and good physical properties with a commercially available ordinary crosslinking agent free from any safety problem.

Dwg.0/0

Abstract (Equivalent): US 5700879 A

The F-contg. elastomer compsn. comprises a terpolymer of:

- (a) tetrafluoroethylene perfluoro (lower alkyl vinyl ether), and
- (b) cyano gp.-contg. (perfluoro vinyl ether) of formula (I), and
- (c) a bis(aminophenyl) cpd. of formula (II) as a crosslinking agent.

$\text{CF}_2=\text{CF}[\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)]_n\text{CN}$ (I)

$n = 1-5,$

A = 1-6C alkylidene, 1-10C perfluoro alkylidene, SO_2 , O, CO or a C-C bond of directly bonded two benzene rings; and

X and Y = OH or NH_2 .

The terpolymer is one comprising:

- (a) 45-75 mol.% of tetrafluoroethylene,
- (b) 50-25 mol.% of perfluoro (lower alkyl vinyl ether), and
- (c) 0.1-5 mol.% of cyano gp.-contg. (perfluoro vinyl ether).

Pref. 0.1-10 pts. wt. of (I) is contained per 100 pts. wt. of the terpolymer.

USE - Prodn. of vulcanised rubber prods.

ADVANTAGE - Good heat resistance and good physical properties with a commercially available ordinary crosslinking agent free from any safety problem.

Dwg.0/0

Derwent Class: A14; E14

International Patent Class (Main): C08F-008/34; C08K-005/18; C08L-027/18

International Patent Class (Additional): C08F-214/18; C08F-216/14;

C08L-027/12; C08L-029/10

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-120146

(43) 公開日 平成8年(1996)5月14日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 27/18	K J K			
C 0 8 F 214/18	M K K			
216/14	M K Z			
C 0 8 K 5/18				
C 0 8 L 29/10	L G Z			

審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平6-282940
 (22) 出願日 平成6年(1994)10月21日

(71) 出願人 000230249
 日本メクトロン株式会社
 東京都港区芝大門1丁目12番15号
 (71) 出願人 393023385
 ゲー. ベー. ナウチノー-イッスレドパテ
 リスキュー インスティテュート スィン
 ティチエスコバ カウチュカ イメー
 ニ アカデミカ エス. フィ. レベデバ
 ロシア連邦共和国セント ペテルスブルグ
 市198035 ガブサルスカヤ1
 (72) 発明者 山本 祐一
 茨城県高萩市高戸433-1
 (74) 代理人 弁理士 吉田 俊夫

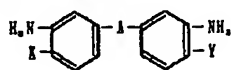
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 含フッ素エラストマー組成物

(57) 【要約】

【目的】 良好な選択率で容易に合成することのできる架橋サイト単量体を共重合させた共重合体であって、一般的に市販され、安全性の点でも問題のない架橋剤を用い、良好な耐熱性および物性を有するゴムの加硫物を与える含フッ素エラストマー組成物を提供する。

【構成】 テトラフルオロエチレン、パーフルオロ(低級アルキルビニルエーテル) および一般式 $\text{CF}_2=\text{CF}[\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)]_n\text{CN}$ ($n: 1\sim 5$) で表わされるシアノ基含有(パーフルオロビニルエーテル)の3元共重合体に、一般式

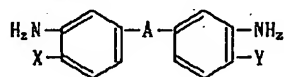


(X, Y: 水酸基またはアミノ基) で表わされるビス(アミノフェニル)化合物を架橋剤として配合した含フッ素エラストマー組成物。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 テトラフルオロエチレン、パーフルオロ(低級アルキルビニルエーテル)および一般式 $CF_2=CF[O(CF_2CF(CF_3))_nCN]$ (ここで、nは1~5の整数である)で表わされるシアノ基含有(パーフルオロビニルエーテル)の3元共重合体に、一般式



(ここで、Aは炭素数1~6のアルキリデン基、炭素数1~10のパーフルオロアルキリデン基、 SO_2 基、O基、CO基または2個のベンゼン環を直接結合させる炭素-炭素結合であり、XおよびYは水酸基またはアミノ基である)で表わされるビス(アミノフェニル)化合物を硬化剤として配合してなる含フッ素エラストマー組成物。

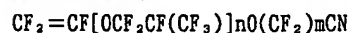
【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、含フッ素エラストマー組成物に関する。更に詳しくは、シアノ基を架橋性基として有する含フッ素エラストマーの架橋性組成物に関する。

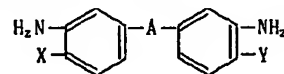
【0002】

【従来の技術】 特開昭59-109546号公報には、テトラフルオロエチレン、パーフルオロ(メチルビニルエーテル)および一般式



n: 1~2, m: 1~4

で表わされるシアノ基含有(パーフルオロビニルエーテル)の3元共重合体に、一般式



(ここで、Aは炭素数1~6のアルキリデン基、炭素数1~10のパーフルオロアルキリデン基、 SO_2 基、O基、CO基または2個のベンゼン環を直接結合させる炭素-炭素結合であり、XおよびYは水酸基またはアミノ基である)で表わされるビス(アミノフェニル)化合物を硬化剤として配合した含フッ素エラストマー組成物が記載されている。

【0003】 しかしながら、上記3元共重合体の架橋サイト単量体として共重合されるシアノ基含有(パーフルオロビニルエーテル)は、米国特許第4,138,426号明細書に記載される如く、多くの工程を経て合成されており、従って工業的に有利な原料であるとは到底いえない。

【0004】 一方、米国特許第3,933,767号明細書には、テトラフルオロエチレンおよびパーフルオロ(メチルビニルエーテル)に、一般式 $CF_2=CF[OCF_2CF(CF_3)]_nCN$ (n: 1~5)で表わされるシアノ基含有(パーフルオロビニルエーテル)を架橋サイト単量体として共重合させた3元共重合体が記載されており、その架橋がテトラフェニル錫を用いて行うことも記載されている。

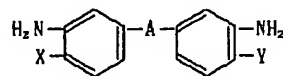
【0005】 この3元共重合体の共単量体成分として用いられている上記シアノ基含有(パーフルオロビニルエーテル)は、対応する $CN[CF(CF_3)CF_2O]_nCF(CF_3)COF$ から良好な選択率で容易に合成することができるものの、得られた3元共重合体の架橋が、毒性の強いテトラフェニル錫によって行われているため、安全性の点で工業的利用に問題があるばかりではなく、架橋速度が遅いという問題もみられる。また、得られた架橋物は、耐水性や高温時における耐アミン性に劣っているという欠点を持っている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、良好な選択率で容易に合成することのできる架橋サイト単量体を共重合させた共重合体であって、一般的に市販され、安全性の点でも問題のない架橋剤を用い、良好な耐熱性および物性を有するゴムの加硫物を与える含フッ素エラストマー組成物を提供することにある。

【0007】

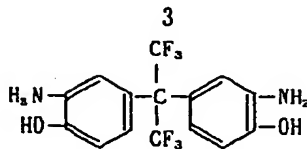
【課題を解決するための手段】 かかる本発明の目的は、テトラフルオロエチレン、パーフルオロ(低級アルキルビニルエーテル)および一般式 $CF_2=CF[OCF_2CF(CF_3)]_nCN$ (ここで、nは1~5の整数である)で表わされるシアノ基含有(パーフルオロビニルエーテル)の3元共重合体に、一般式



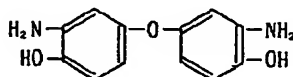
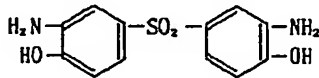
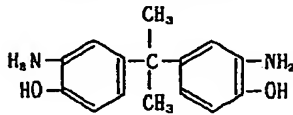
(ここで、Aは炭素数1~6のアルキリデン基、炭素数1~10のパーフルオロアルキリデン基、 SO_2 基、O基、CO基または2個のベンゼン環を直接結合させる炭素-炭素結合であり、XおよびYは水酸基またはアミノ基である)で表わされるビス(アミノフェニル)化合物を硬化剤として配合した含フッ素エラストマー組成物によって達成される。

【0008】 テトラフルオロエチレン、パーフルオロ(低級アルキルビニルエーテル)およびシアノ基含有(パーフルオロビニルエーテル)の3元共重合体としては、テトラフルオロエチレン約45~75モル%、パーフルオロ(低級アルキルビニルエーテル)約50~25モル%に、約0.1~5モル%のシアノ基含有(パーフルオロビニルエーテル)を架橋サイト単量体として共重合せしめたものが用いられる。この3元共重合体中には、共重合反応を阻害せずかつ加硫物性を損なわない程度の各種ビニル化合物やフッ素化オレフィンなどを共重合させることもできる。

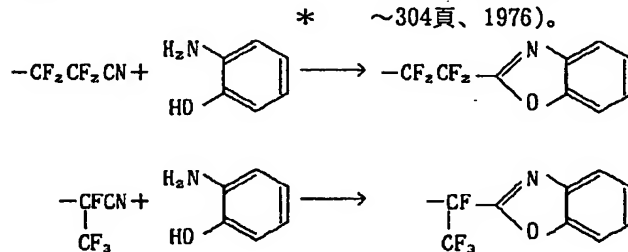
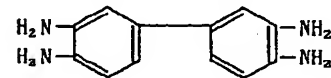
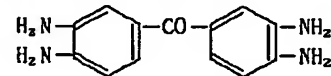
【0009】 3元共重合体に配合される、前記一般式で表わされるビス(アミノフェニル)化合物架橋剤としては、例えば次のような化合物が、3元共重合体100重量部当り約0.1~10重量部、好ましくは約0.5~5重量部の割合で用いられる。



【後記ビス(アミノフェノール)AF】



【後記ビス(アミノフェノール)】



【0013】しかるに、本発明の共重合体の2級ニトリル基は、1級ニトリル基よりもオキサゾール環形成反応の選択性が大きく、耐圧縮永久歪性の改善が達成された。

【0014】

【発明の効果】本発明により、良好な選択率で容易に合成することのできる架橋サイト単量体を共重合させた共重合体であって、一般的に市販され、安全性の点でも問題のない架橋剤を用い、良好な耐熱性および物性を有するゴムの加硫物を与える含フッ素エラストマー組成物が※

パーフルオロ(8-シアノ-5-メチル-3,6-ジオキサ-1-ノネン) [CNVE] 250g

パーフルオロ(メチルビニルエーテル) [FMVE] 1660g

テトラフルオロエチレン [TFE] 560g

を順次仕込み、65℃に昇温させた後、亜硫酸ナトリウム15gおよび過硫酸アンモニウム75gをそれぞれ500mlの水溶液として仕込み、重合反応を開始させた。重合開始後8時間の時点で、再び同量の亜硫酸ナトリウム水溶液お

50

4

*【0010】以上の各成分を必須成分とする含フッ素エラストマー組成物中には、カーボンブラック、シリカ等の無機充填材、2価金属の酸化物、水酸化物、ステアリン酸塩、リサーチ等の受酸剤、その他必要な配合剤が適宜配合される。組成物の調製は、ロール、ニーダ、パンバリーミキサなどを用いて混練することによって行われ、その架橋は、約100~250℃で約1~120分間加熱することにより行われる。二次加硫を行う場合には、窒素ガス雰囲気中などの不活性雰囲気中、約150~280℃で約30時間以内で行われることが好ましい。

【0011】

【作用】本出願人は、前記特開昭59-109546号公報記載のシアノ基含有(パーフルオロビニルエーテル)の代わりに、一般式 $CF_2=CF_2(CF_2)_nCN$ ($n: 2 \sim 12$) で表わされるパーフルオロ(ω -シアノアルキルビニルエーテル)を架橋サイト単量体として、テトラフルオロエチレンおよびパーフルオロ(低級アルキルビニルエーテル)に共重合させ、その共重合体の硬化剤として、前記一般式で表わされるビス(アミノフェニル)化合物を用いることを提案している(特願平5-21963号)。

【0012】この共重合体のニトリル基は1級ニトリル基であり、これと比較して、本発明の共重合体の2級ニトリル基は、立体障害のため、 α -アミノフェノール化合物とオキサゾール環を形成し難く実用的ではないと考えられていた(Journal of Fluorine Chemistry 第8巻第295~304頁、1976)。

※提供される。

【0015】

【実施例】次に、実施例について本発明を説明する。

【0016】参考例1

容量10Lのステンレス鋼製オートクレーブ内に、蒸留水4000ml、パーフルオロオクタノ酸アンモニウム50gおよび $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ 88gを仕込んだ後、内部を窒素ガス置換し、次いで減圧した。このオートクレーブを約-50℃迄冷却した後、

よび過硫酸アンモニウム水溶液を加えた。20時間重合反応を継続した後、未反応ガスをバージし、そこに形成された水性ラテックスを取り出し、10%塩化ナトリウム水溶液で塩析、乾燥させて、白色ゴム状の3元共重合体A

を620g得た。

【0017】この3元共重合体Aは、赤外線吸収分析の結果から、TFE 61.9モル%、FMVE37.0モル%およびCNVE (ニトリル基の特性吸収 2268cm^{-1})1.1モル%の共重合組成を有していた。

【0018】参考例2

3元共重合体A
ビス(アミノフェノール)AF
ビス(アミノフェノール)
MTカーボンブラック

上記各配合成分を2本ロールゴムミル上で混練し、160℃、30分間の一次加硫(プレス加硫)および230℃、22時間の二次加硫を行った。

【0020】得られた加硫シートについて、JIS K-6301※

3元共重合体B
ビス(アミノフェノール)AF
ジシクロヘキシル-18-クラウン-6
MTカーボンブラック
リサーチ(PbO)

上記各配合成分を2本ロールゴムミル上で混練し、190℃で60分間の一次加硫(プレス加硫)および100~200℃、6時間-200℃、18時間-200~280℃、6時間-280℃、18時間という長時間の二次加硫を行ない、得られた加硫シー

*参考例1において、CNVEの代わりに、パーフルオロ(8-シアノ-5-メチル-3,6-ジオキサ-1-オクテン)[FCVE]350gを用いて重合反応を行い、白色のゴム状3元共重合体Bを460g得た。その共重合組成は、TFE 67.7モル%、FMVE 30.9モル%およびFCVE 1.4モル%であった。

* 【0019】実施例1~2

100重量部
1 (実施例1)
1 (実施例2)
20

※に従って常態値を測定すると共に、圧縮永久歪(P-240リングを75%圧縮)および耐熱性(275℃、70時間熱老化後の常態値の変化)を測定した。

【0021】比較例

100重量部
2
0.5
10
2

20★トについて、実施例1~2と同様の測定が行われた。

【0022】実施例1~2および比較例における測定結果は、次の表に示される。

測定項目	表		
	実施例1	実施例2	比較例
[常 態 値]			
硬さ (JIS-A)	75	74	77
100%モジュラス(kg/cm ²)	76	45	71
引張強さ (kg/cm ²)	179	110	136
伸び (%)	153	170	140
[圧縮永久歪 ; %]			
200℃、70時間	10	20	39
200℃、140時間	14	29	45
250℃、70時間	13	30	44
275℃、70時間	15	31	49
[熱老化試験]			
硬さ変化 (ポイント)	+1	+1	+2
100%モジュラス変化率(%)	+4	+4	-4
引張強さ変化率 (%)	-7	+2	+35
伸び変化率 (%)	-3	-1	+25

【手続補正書】

【提出日】平成7年8月4日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

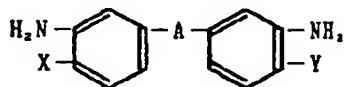
【補正対象項目名】請求項1

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項1】 テトラフルオロエチレン、パーフルオロ

(低級アルキルビニルエーテル) および一般式 $\text{CF}_2=\text{CF}[\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)]_n\text{CN}$ (ここで、nは1~5の整数である) で表わされるシアノ基含有(パーフルオロビニルエーテル)の3元共重合体に、一般式



(ここで、Aは炭素数1～6のアルキリデン基、炭素数1～10のパーフルオロアルキリデン基、SO₂基、O基、CO基または2個のベンゼン環を直接結合させる炭素-炭素結合であり、XおよびYは水酸基またはアミノ基である)で表わされるビス(アミノフェニル)化合物を架橋剤として配合してなる含フッ素エラストマー組成物。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

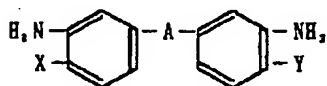
【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正内容】

【0007】

【課題を解決するための手段】 かかる本発明の目的は、テトラフルオロエチレン、パーフルオロ(低級アルキルビニルエーテル)および一般式 $CF_2=CF[OCF_2CF(CF_3)]_nCN$ (ここで、nは1～5の整数である)で表わされるシアノ基含有(パーフルオロビニルエーテル)の3元共重合体に、一般式



(ここで、Aは炭素数1～6のアルキリデン基、炭素数1～10のパーフルオロアルキリデン基、SO₂基、O基、CO基または2個のベンゼン環を直接結合させる炭素-炭素結合であり、XおよびYは水酸基またはアミノ基である)で表わされるビス(アミノフェニル)化合物を架橋剤として配合した含フッ素エラストマー組成物によって達成される。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正内容】

【0011】

【作用】 本出願人は、前記特開昭59-109546号公報記載のシアノ基含有(パーフルオロビニルエーテル)の代わりに、一般式 $CF_2=CF(CF_2)_nCN$ (n:2～12)で表わされるパーフルオロ(ω-シアノアルキルビニルエーテル)を架橋サイト単量体として、テトラフルオロエチレンおよびパーフルオロ(低級アルキルビニルエーテル)に共重合させ、その共重合体の硬化剤として、前記一般式で表わされるビス(アミノフェニル)化合物を用いることを提案している(特開昭6-263952号公報)。

フロントページの続き

(72)発明者 達 春美

茨城県日立市弁天町3-8-4

(72)発明者 ボルコバ マルガリータ アレクセエエフナ

ロシア連邦共和国 サンクト ペテルブルグ市 194017 ウリツァ モリサトレーザ
ドム94 コルプス2 クバルティエーラ46

(72)発明者 ソコロフ セルゲイ バシリエビッチ

ロシア連邦共和国 サンクト ペテルブルグ市 198217 プロスペクト ススローバ
ドム1 コルプス1 クバルティエーラ
222

(72)発明者 ベレテニコフ ニコライ ブラディミロビッチ

ロシア連邦共和国 サンクト ペテルブルグ市 197341 ウリツァ バラシュトナー
ヤ ドム12 クバルティエーラ21